



⑤

[Stempel: 29.10.1969]

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1954 315

Aktenzeichen: P 19 54 315.8

Anmeldetag: 29. Oktober 1969

Offenlegungstag: 6. Mai 1971

Ausstellungspriorität: —

③

Unionspriorität

③

Datum: —

③

Land: —

③

Aktenzeichen: —

⑤

Bezeichnung: Verfahren zur Abtrennung von Metallcarbonylkatalysatoren aus Oxoreaktionsgemischen

⑥

Zusatz zu: —

⑥

Ausscheidung aus: —

⑦

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen**Vertreter:** —

⑦

Als Erfinder benannt: Kniese, Wilhelm, Dr., 6703 Limburgerhof;
Nienburg, Hans Jürgen, Dr., 6700 Ludwigshafen;
Himmele, Walter, Dr., 6909 Walldorf; Aquila, Werner, Dr.,
6700 Ludwigshafen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960)

DT 1954315

BEST AVAILABLE COPY

Unser Zeichen: O.Z. 26 446 Bk/Fe

6700 Ludwigshafen, 28. Okt. 1969

Verfahren zur Abtrennung von Metallcarbonylkatalysatoren aus
Oxoreaktionsgemischen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung von Metallcarbonylkatalysatoren aus Oxoreaktionsgemischen durch Behandeln mit Ionenaustauschern.

Die aus der Oxoreaktion erhaltenen Reaktionsgemische enthalten die als Katalysatoren verwendeten Metallcarbonylkomplexe in gelöstem Zustand. Da die wertvollen Metalle wiedergewonnen werden müssen und da die im Oxoreaktionsgemisch enthaltenen Metallcarbonylverbindungen einen schädlichen Einfluß bei der Weiterverarbeitung des Oxoreaktionsgemisches haben, müssen diese Metalle entfernt werden. Es sind eine Reihe von Methoden bekannt, derartige Metallcarbonylkatalysatoren aus Oxoreaktionsgemischen zu entfernen. So ist es bekannt, die Metallcarbonylkatalysatoren durch Einwirkung von Hitze, z. B. von Dampf, zu zersetzen und die Metalle als solche wiederzugewinnen. Die Wiedergewinnung der Metalle gestaltet sich jedoch schwierig, da sie in feinverteilter schlecht abtrennbarer Form anfallen und außerdem zur Bildung von sogenannten Metallspiegeln in der benützten Vorrichtung neigen. Nach einer anderen Methode werden die im Oxoreaktionsgemisch enthaltenen Metallcarbonylkatalysatoren durch oxydative Behandlung, z. B. mit Luft, zersetzt und die so erhaltene wässrige Lösung an Metallsalzen vom Oxoreaktionsgemisch abgetrennt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß durch die oxydierende Behandlung eine Schädigung der in dem Oxoreaktionsgemisch enthaltenen empfindlichen Aldehyde eintritt, und andererseits nicht gewährleistet wird, daß auch das gesamte Metall aus dem Oxoreaktionsgemisch abgetrennt wird. Aus diesem Grunde wurde auch schon das Oxoreaktionsgemisch nach der oxydativen Behandlung mit Ionenaustauschern behandelt, um die Metallkationen abzutrennen. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß immer

noch eine oxydative Behandlung des Oxoreaktionsgemisches, das die Metallcarbonylkatalysatoren enthält, erfolgen muß.

Es war deshalb die technische Aufgabe gestellt, aus dem Oxoreaktionsgemisch die darin enthaltenen Metallcarbonylkatalysatoren abzutrennen, ohne daß vorher eine schädigende Behandlung des Oxoreaktionsgemisches erfolgt.

Es wurde nun gefunden, daß man Metallcarbonylkatalysatoren, die zur Bildung von Carbonylatanionen befähigt sind, aus Oxoreaktionsgemischen durch Behandeln mit Ionenaustauschern vorteilhafter als bisher abtrennt, wenn man rohe Oxoreaktionsgemische bei Temperaturen von 0 bis 120 °C in Gegenwart von Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter einem Druck von 5 bis 700 Atmosphären mit einem basischen Ionenaustauscher behandelt.

Das neue Verfahren hat den Vorteil, daß die Metalle bis zur analytischen Erfassungsgrenze abgetrennt werden, und zudem leicht aus dem Oxoreaktionsgemisch ohne Bildung von Metallsiegeln entfernt werden können. Ferner bedarf es vor der Abtrennung der Metalle keiner das Oxoreaktionsgemisch schädigenden Behandlung mit Oxydationsmitteln.

Bevorzugt verwendete Oxoreaktionsgemische werden hergestellt durch Umsetzen von aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen, olefinisch ungesättigten Verbindungen mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, die mehrere Doppelbindungen, z. B. zwei nichtkonjugierte Doppelbindungen, oder unter Reaktionsbedingungen inerte Substituenten, wie Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Acyloxygruppen mit Fettsäuren, Cycloalkancarbonsäuren oder Benzoesäure, enthalten können, insbesondere Olefinen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, bei Temperaturen von 80 bis 220 °C und Drücken von 5 bis 700 Atmosphären in Gegenwart von Metallcarbonylkatalysatoren, die zur Bildung von Carbonylatanionen befähigt sind, insbesondere solchen der 8. Gruppe des periodischen Systems. Die Oxoreaktionsgemische enthalten vorwiegend Aldehyd und/oder Alkohole entsprechend den Ausgangsstoffen. Der Gehalt an Metall-

carbonylkatalysatoren beträgt im allgemeinen 10 ppm bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das rohe Oxoreaktionsgemisch und berechnet als Metall.

Das rohe Oxoreaktionsgemisch wird bei Temperaturen von 0 bis 120 °C, insbesondere bei Temperaturen von 20 bis 60 °C und in Gegenwart von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei Drücken von 5 bis 700 Atmosphären, insbesondere bei Drücken von 20 bis 300 Atmosphären, mit den basischen Ionenaustauschern behandelt. Druck und Temperatur wählt man so, daß die Metallcarbonylkatalysatoren vom Oxoreaktionsgemisch als Metallcarbonylwasserstoffe vorliegen, d. h. bei niedrigerem Druck muß auch die Temperatur entsprechend gesenkt werden.

Besonders bewährt hat sich das vorliegende Verfahren durch Entfernung von Kobalt und Rhodiumcarbonylkatalysatoren, insbesondere Rhodiumcarbonylkatalysatoren.

Bevorzugte Ionenaustauscherharze sind solche, die primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre Amingruppen enthalten. Besondere Bedeutung haben Ionenaustauscherharze auf Polystyrolbasis, die tertiäre Aminogruppen oder quaternäre Aminogruppen in der Basenform enthalten, erlangt. Besonders geeignet sind schwach bis starkbasische Ionenaustauscher, z. B. Amberlite IR 45, Dowex 4,. Besondere technische Bedeutung haben makroretikuläre Typen wie Amberlyst A 21, Lewatit MP 62, Lewatit MP 64, Imac A 20, Zerolit G, Amberlite IRA 93 oder Amberlyst A 26 erlangt.

Die Behandlung der rohen Oxoreaktionsgemische mit basischen Ionenaustauschern kann absatzweise erfolgen, vorteilhaft führt man die Behandlung jedoch kontinuierlich durch, z. B. in einer sogenannten Austauscherzone. Es hat sich bewährt, wenn in der Austauscherzone ein L:D-Verhältnis von 5 bis 50 : 1 eingehalten wird. Im allgemeinen hält man eine Belastung von 0,1 bis 10 kg Oxoreaktionsgemisch pro Stunde je kg basischen Ionenaustauscher ein.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung führt man beispielsweise durch, indem man nach bekannter Weise ein Oxoreaktionsgemisch herstellt und das so erhaltene Oxoreaktionsgemisch direkt nach seiner Herstellung ohne weitere Vorbehandlung bei den angegebenen Temperaturen und Drücken über eine Austauschzone, in der die genannten basischen Ionenaustauscher enthalten sind, leitet. Vorteilhaft verwendet man Oxoreaktionsgemische, in denen das Ausgangsolefin mindestens zu 80 %, vorteilhaft über 90 %, zu Oxoreaktionsprodukten umgesetzt wurde. Das abfließende, vom Metallcarbonylkatalysator gereinigte Oxoreaktionsgemisch enthält nur noch wenige ppm des Katalysatormetalls. Es kann deshalb ohne weitere Behandlung auf die übliche Weise, z. B. durch fraktionierte Destillation, aufgearbeitet werden.

Das Verfahren nach der Erfindung sei an folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel 1

Man verwendet zwei hintereinandergeschaltete Hochdruckrohre, wobei das erste mit einer Länge von 500 mm und einem Innendurchmesser von 30 mm mit 128 g Amberlyst A 21 und das zweite mit einer Länge von 500 mm und einem Innendurchmesser von 45 mm mit 222 g Amberlyst A 21 beschickt wird. Durch die beiden hintereinandergeschalteten Rohre leitet man von unten stündlich 90 g Oxoreaktionsprodukt, das durch Umsetzen von Octen-1 in Gegenwart von Rhodiumcarbonyl bei 120 °C in Gegenwart des Gemisches aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1 : 1 bei 280 atü erhalten wurde und das mehr als 90 Gewichtsprozent C₉-Aldehyde, sowie 20 ppm Rhodium, berechnet als Metall, enthält. In den Hochdruckrohren hält man eine Temperatur von 20 bis 30 °C und einen Druck von 280 atü aufrecht. Das so erhaltene Oxoreaktionsgemisch hat einen Rhodiumgehalt von kleiner als 0,1 ppm.

Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch nur das erste Hochdruckrohr und beschickt es mit dem unter Beispiel 1 genannten Oxoreaktionsgemisch, das einen Gehalt von

20 ppm Rhodium hat. Das auf diese Weise gereinigte Oxoreaktionsgemisch enthält 0,3 ppm Rhodium.

Beispiel 3

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch nur das erste Hochdruckrohr und ein Oxoreaktionsgemisch nach Beispiel 1, das einen Rhodiumgehalt von 40 ppm hat. Nach der Behandlung hat das Oxoreaktionsgemisch einen Rhodiumgehalt von 0,6 ppm.

Beispiel 4

Man verfährt wie in Beispiel 3 beschrieben, verwendet jedoch ein Oxoreaktionsgemisch, das durch Hydroformylieren von Octen-1 bei 80 °C hergestellt wurde und das 80 Gewichtsprozent C₉-Aldehyd enthält. Das gereinigte Oxoreaktionsgemisch enthält noch 3 ppm Rhodium.

Beispiel 5

Man verfährt wie in Beispiel 2 beschrieben, verwendet jedoch ein Oxoreaktionsgemisch, das durch Umsetzen isomerer Octene bei 150 °C und einem Druck von 280 atü mit einem Gasgemisch aus gleichen Volumenteilen Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Rhodiumcarbonyl als Katalysator erhalten wurde. Vor der Reinigung enthält das Oxoreaktionsgemisch 20 ppm Rhodium als Rhodiumcarbonyl. Nach der Reinigung enthält das Oxoreaktionsgemisch 0,1 ppm Rhodium.

Beispiel 6

Ein Oxoreaktionsgemisch, das durch Umsetzen von Vinylglykoldiacetat mit einem Gasgemisch aus gleichen Volumenteilen Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei 110 °C und unter einem Druck von 280 atü in Gegenwart von 40 ppm Rhodium als Rhodiumcarbonyl erhalten wurde, wird über ein Austauschrohr von 500 mm Länge und 45 mm Innendurchmesser, das mit 220 g Amberlyst A 21 beschickt ist, bei 280 atü und einer Temperatur von 20 bis 30 °C in einer Menge von 100 cm³ pro Stunde geleitet. Das gereinigte Oxoreaktionsgemisch enthält 3 ppm Rhodium.

REST AVAILABLE COPY

Beispiel 7

Ein Oxoreaktionsgemisch, das durch Umsetzen von Octen-1 mit einem Gasgemisch aus gleichen Volumenteilen Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei 160°C und 280 atü in Gegenwart von 20 ppm Rhodium als Rhodiumcarbonyl erhalten wurde, wird bei 20 bis 30°C und unter Reaktionsdruck über ein Austauschrohr von 500 mm Länge und 10 mm Innendurchmesser, das mit 20 g Amberlyst A 21 beschickt ist, in einer Menge von 100 cm³ pro Stunde geleitet. Das quantitativ umgesetzte Oxoreaktionsgemisch enthält nach der Reinigung weniger als 1 ppm Rhodium.

Beispiel 8

Man verfährt wie in Beispiel 2 beschrieben, führt die Behandlung des rohen Oxoreaktionsgemischs jedoch bei einer Temperatur von 60°C durch. Das so erhaltene gereinigte Oxoreaktionsgemisch hat einen Rhodiumgehalt von 0,1 ppm.

Gleich gute Ergebnisse erhält man, wenn man die Behandlung bei einer Temperatur von 120°C durchführt.

BEST AVAILABLE COPY

Patentanspruch

Verfahren durch Abtrennung von Metallcarbonylkatalysatoren, die zur Bildung von Carbonylatanionen befähigt sind, aus Oxo-reaktionsgemischen mit Ionenaustauschern, dadurch gekennzeichnet, daß man das rohe Oxoreaktionsgemisch bei Temperaturen von 0 bis 120 °C und unter Drücken von 5 bis 700 Atmosphären mit einem basischen Ionenaustauscher behandelt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

Bk

BEST AVAILABLE COPY

109819/1654